

008859634

WPI Acc No: 91-363658/199150

XRAM Acc No: C91-156644

XRPX Acc No: N91-278513

**Cleaning semipermeable filtration membrane for liq. contg. resin - by washing with solvent followed by acid or basic wash liq.**

Patent Assignee: CERAMIQUES TECH (CERA-N)

Inventor: BRINKMAN G; GUIBAUD J

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:						
Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC Week
FR 2660211	A	19911004	FR 903896	A	19900327	199150 B

Priority Applications (No Type Date): FR 903896 A 19900327

**Abstract (Basic): FR 2660211 A**

In cleaning semi-permeable membranes for filtration of liquids contg. dissolved or suspended organic resins or precursors, e.g. polyphenols, humulone, lupulone and derivs., washing with an acid or basic liq. is preceded by washing with a solvent with at least 1C, with no marked acid or basic character, and able to dissolve the resins and precursors.

USE/ADVANTAGE - The liq. contains suspended substances derived from houblon, and is esp. a fermentation liq. obtd. in prodn. of beer (claimed). Clogging deposits on the surface or in the interior of the membrane are completely removed. (11pp Dwg.No.0/0)

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 660 211

②1 N° d'enregistrement national :

90 03896

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : B 01 D 65/06, 71/02, 71/06; B 08 B 3/08/C 12 C 11/04

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫

②2 Date de dépôt : 27.03.90.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 04.10.91 Bulletin 91/40.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SOCIÉTÉ DES CERAMIQUES  
TECHNIQUES — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Guibaud Jacques et Brinkman Gerrit.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : SOSPI Laroche Danièle.

⑤4 procédé de nettoyage de membranes semi-perméables.

⑤7 Procédé de nettoyage de membranes semi-perméables pour la filtration de liquides contenant en solution ou en suspension des matières organiques du type résine ou précurseur de résine telles que des polyphénols, de l'humulone, de la lupulone et leurs dérivés, caractérisé par le fait qu'il comprend, avant toute étape de lavage par un liquide acide ou basique, une étape de lavage par un solvant dont la molécule contient au moins un atome de carbone, et n'ayant pas de caractère acide ou basique marqué, ce solvant étant capable de dissoudre lesdites résines ou précurseurs de résines.

FR 2 660 211 - A1



Procédé de nettoyage de membranes semi-perméables

La présente invention concerne un procédé de nettoyage de membranes semi-perméables de microfiltration ou d'ultrafiltration de certains liquides alimentaires : il s'agit notamment de liquides qui  
5 contiennent en suspension colloïdale des substances résineuses telles que par exemple des polyphénols, de l'humulone, de la lupulone et leurs dérivés, et en particulier la bière.

Les procédés de microfiltration et d'ultrafiltration tangentiels sur membrane organique ou minérale sont couramment  
10 utilisés dans l'industrie agro-alimentaire, en raison de la qualité des séparations obtenues et de leurs très bonnes performances. D'une façon générale, la filtration tangentielle sur membrane est conduite en deux phases :

- Une phase de filtration proprement dite, qui est la phase utile, et  
15 au cours de laquelle des particules initialement en suspension dans le liquide à filtrer, et des matières colloïdales, se déposent sur la surface de la membrane et dans les pores situés à l'intérieur de la membrane. La présence de ces dépôts entraîne une diminution du débit de filtrat, que l'application éventuelle d'impulsions de pression  
20 inverse pour réinjecter périodiquement un petit volume de filtrat en sens inverse à travers la membrane peut ralentir, mais ne supprime pas. Le débit de filtration décroît donc jusqu'à un seuil tel qu'on doit arrêter la filtration pour procéder au nettoyage de la membrane.

- Une phase de nettoyage de la membrane, qui comprend de façon connue  
25 les étapes suivantes :

- . rinçage à l'eau chaude ou froide
- . nettoyage en milieu acide à une température allant de 60 à 80°C par exemple en faisant circuler sur et à travers la membrane une solution à 2% massique d'acide nitrique dans  
30 l'eau,
- . rinçage à l'eau,
- . nettoyage à une température allant de 60 à 80°C en milieu alcalin éventuellement chloré, par exemple en faisant circuler sur et à travers la membrane, une solution à 2% massique de  
35 soude dans l'eau, contenant éventuellement un composé capable

de dégager du chlore,

. rinçage à l'eau,

Suivant les liquides à filtrer, le nettoyage optimal peut comprendre soit d'abord le nettoyage acide, puis le nettoyage basique, soit le nettoyage basique suivi du nettoyage acide. De telles séquences de nettoyage sont bien connues, et ont été décrites par exemple dans la publication :

"New ceramic filter media for cross-flow microfiltration and ultrafiltration", par J. GILLOT, G. BRINKMAN, D. GARCERA, 4ème

10 Congrès Mondial de la Filtration, Ostende (Belgique) 1986.

Suivant les liquides à filtrer, il est connu d'ajouter à ces liquides de nettoyage des additifs qui peuvent être des oxydants, des tensio-actifs, des agents complexants ou des agents enzymatiques. Le nettoyage par des agents enzymatiques peut dans certains cas

15 remplacer le nettoyage par la solution alcaline.

A la fin de la phase de nettoyage, la surface et l'intérieur de la membrane sont débarrassés des dépôts de matière particulaire ou colloïdale. La membrane retrouve donc sa perméabilité initiale, comme on peut le vérifier en mesurant sa perméabilité à un fluide propre

20 tel que l'eau pure. Une nouvelle opération de filtration peut être effectuée, avec un débit identique au débit obtenu dans la précédente opération de filtration. L'utilisation de la membrane est donc une succession de cycles, chaque cycle comprenant une phase de filtration suivie d'une phase de nettoyage, et la membrane retrouvant après

25 chaque nettoyage son état et sa perméabilité initiale.

Cependant, on a constaté que, dans le cas de la filtration de certains liquides, ce procédé de nettoyage est inopérant. On a constaté cela en particulier dans le cas de la fabrication de la bière, où l'on souhaite filtrer le liquide obtenu après fermentation,

30 pour obtenir d'une part un rétentat concentré qui contient les particules, levures vivantes ou mortes, et les colloïdes divers qui étaient en suspension dans le jus de fermentation, et d'autre part un filtrat limpide et "brillant" débarrassé de ces particules, levures et colloïdes, et qui est la bière.

35 Quand on effectue cette opération de clarification par

microfiltration ou ultrafiltration tangentielle sur membrane, on constate que les séquences de nettoyage connues, telles que celles décrites ci-dessus, ne sont pas satisfaisantes : après nettoyage, la membrane ne retrouve pas sa perméabilité initiale à l'eau pure, ce

5 qui indique qu'il y reste des dépôts solides. Par ailleurs, quand on reprend la filtration après nettoyage, le débit de filtrat obtenu est plus faible que lors de la filtration initiale. Le nettoyage suivant n'enlève pas les dépôts laissés par le premier nettoyage, et n'enlève qu'une partie des dépôts laissés par la deuxième opération de

10 filtration. A la troisième opération de filtration, le débit obtenu est à son tour inférieur à celui de la deuxième opération de filtration et ainsi de suite... La membrane se colmate donc progressivement au cours des cycles successifs de filtration et nettoyage, et le débit utile décroît d'une opération de filtration à

15 la suivante jusqu'à devenir trop faible pour être utilisable en pratique.

L'application d'impulsions de pression inverse pendant la filtration, ou la modification des paramètres du nettoyage classique par acide ou par base (pH, température, durée de chaque lavage, ordre

20 de passage des différents liquides) ne supprime pas ce problème de colmatage.

Le but de l'invention est donc de fournir un procédé de séparation par membrane semi-perméable de liquides contenant en solution, ou en suspension, des matières organiques de type résine ou

25 précurseur de résine telles que des polyphénols, de l'humulone, de la lupulone et leurs dérivés, procédé qui comprend une phase de nettoyage qui élimine totalement les dépôts colmatants situés à la surface ou à l'intérieur de la membrane.

De façon inattendue, on a constaté qu'une séquence de nettoyage

30 comprenant une étape de lavage par un solvant dont la molécule contient au moins un atome de carbone, effectuée avant les étapes de lavage par des liquides acide puis basique, ou basique puis acide, permet de nettoyer complètement la membrane.

L'objet de l'invention est un procédé de nettoyage de membranes

35 semi-perméables pour la séparation de liquides contenant en solution

ou en suspension des matières organiques du type résine ou précurseur de résine telles que des polyphénols, de l'humulone, de la lupulone et leurs dérivés, ledit liquide pouvant être en particulier le jus de fermentation contenant des composants provenant du houblon et obtenu

5 au cours de la fabrication de la bière, caractérisé par le fait qu'il comprend une étape de lavage par un solvant dont la molécule contient au moins un atome de carbone, n'ayant pas de caractère acide ou basique marqué, et capable de solubiliser lesdites matières organiques, ladite étape étant effectuée avant toute étape de lavage

10 par un liquide acide ou basique ; ledit solvant est de préférence polaire, de qualité autorisée pour l'utilisation dans l'industrie agro-alimentaire, et a de préférence une solubilité dans l'eau d'au moins 1% en masse à 0°C.

En particulier, ledit solvant peut être un alcool, tel que par

15 exemple l'éthanol ou le propanol, ou un mélange d'alcools. De préférence, l'opération de nettoyage de la membrane comprend, après un lavage par ledit solvant, des étapes de lavage par un liquide acide et par un liquide basique éventuellement additionné d'un composé pouvant libérer du chlore ; le lavage par le liquide acide

20 peut précéder ou suivre le lavage par le liquid basique ; chaque étape de lavage est séparée de l'étape de lavage précédente et de l'étape de lavage suivante par un rinçage à l'eau. Le liquide basique peut parfois être remplacé par un nettoyant enzymatique.

Dans une variante du procédé, on remplace l'étape de lavage par

25 le solvant par une étape similaire de lavage par une solution dudit solvant dans l'eau, ayant une concentration massique de solvant supérieure à environ 10%. Il faut noter que la solubilité mutuelle des liquides augmentant avec la température, on peut préparer avec un solvant ayant une solubilité de 1% dans l'eau à 0°C des solutions

30 chaudes beaucoup plus concentrées.

L'invention s'applique à toutes les filtrations, mais en particulier à la filtration tangentielle sur membrane organique ou minérale, en particulier sur des membranes dont la couche séparatrice est constituée principalement d'oxydes métalliques simples tels que

35 l'alumine, la zircone stabilisée ou non et l'oxyde de titane, ou d'un

mélange d'oxydes métalliques, ou encore de carbone, d'un carbure métallique, ou d'un métal.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront au cours de la description suivante de deux modes de réalisation, le premier étant conforme à l'art antérieur et le second étant conforme à l'invention.

#### EXEMPLE 1 (art antérieur)

On filtre pour le clarifier un jus de fermentation obtenu au cours de la fabrication de la bière et contenant des substances provenant du houblon. La membrane utilisée est une membrane de microfiltration de marque MEMBRALOX de la société SCT (TARBES, France). Cette membrane, de géométrie multicanal, est constituée d'alumine. Le diamètre moyen des pores de la couche filtrante est 0,8  $\mu$ m. La filtration est faite en régime tangentiel avec les paramètres suivants :

- vitesse tangentielle : 5m/s
- différence de pression transmembranaire : 1 bar
- température : 5°C.

Avant l'opération de filtration, la membrane est propre. On a mesuré sa perméabilité à l'eau propre, qui est de  $7500 \pm 100$  litres/h.  $m^2$ .bar à 20°C.

Au cours de l'opération de filtration, le débit de filtrat décroît d'une valeur initiale de  $150 \pm 5$  litres/h.  $m^2$  jusqu'à une valeur de  $50 \pm 2$  litres/h.  $m^2$  après 8 heures de filtration. On arrête alors la filtration, et on procède au nettoyage de la membrane, qui comprend les étapes suivantes :

- rinçage à l'eau à 30°C, pendant 10 minutes, ce qui élimine une grande partie des matières solides déposées sur la membrane et sur les autres surfaces de l'installation de filtration,
- lavage par un nettoyant alcalin chloré qui est le P3 - Ultrasil de la société HENKEL, en solution à 2% massique dans l'eau, à 70°C pendant 30mn,
- rinçage à l'eau à 15°C pendant 10mn,
- lavage par une solution à 1,5% massique d'acide nitrique dans

l'eau, à 70°C pendant 10mn,

- rinçage à l'eau à 15°C pendant 20mn.

Cette opération de nettoyage étant terminée, on mesure de nouveau la perméabilité à l'eau de la membrane, qui est maintenant de

5  $6200 \pm 100$  litres/h.  $m^2$ .bar à 20°C.

On effectue alors une deuxième opération de filtration du jus de fermentation avec les mêmes paramètres opératoires que ci-dessus, et au cours de laquelle le débit de filtrat décroît d'une valeur initiale de  $120 \pm 5$  litres/h.  $m^2$  à une valeur de  $35 \pm 2$

10 litres/h.  $m^2$  après 8 heures de filtration.

On arrête alors la filtration et on effectue une séquence de nettoyage identique à la séquence décrite ci-dessus. Après nettoyage, la perméabilité de la membrane à l'eau à 20°C n'est plus que de  $4800 \pm 100$  litres/h.  $m^2$ .bar.

15 Les valeurs successives de la perméabilité à l'eau montrent que la séquence de nettoyage n'est pas totalement efficace : à chaque cycle filtration-nettoyage, la membrane se colmate un peu plus, et après un petit nombre de cycles, elle devient inutilisable. Des lavages répétés, on de plus longue durée, avec des solutions basiques

20 ou acides plus concentrées, ou encore des lavages par des solvants organiques, tels que des alcools, effectués après les nettoyages par acide et base ne permettent pas de retrouver la perméabilité initiale.

25 EXEMPLE 2 - conforme à l'invention.

Sur une autre membrane MEMBRALOX semblable à celle de l'exemple 1, on va filtrer le même jus de fermentation obtenu au cours de la fabrication de la bière, et qui contient des substances provenant du houblon.

30 La perméabilité de la membrane à l'eau à 20°C est mesurée : on trouve une valeur de  $7400 \pm 100$  litres/h.  $m^2$ .bar. On effectue une première opération de filtration avec les mêmes paramètres opératoires que dans l'exemple 1, et au cours de laquelle le débit de filtrat décroît progressivement d'une valeur initiale de  $148 \pm 5$

35 litres/h.  $m^2$  à  $50 \pm 2$  litres/h.  $m^2$  après 8 heures de filtration. On



arrête alors la filtration et on procède au nettoyage de la membrane qui comprend les étapes suivantes :

- rinçage à l'eau à 30°C pendant 10mn,
- vidange de l'installation, puis remplissage par de l'éthanol et
- 5 lavage par cet éthanol à 20°C pendant 30mn,
- vidange de l'installation, puis remplissage par de l'eau, et
- rinçage par cette eau à 30°C pendant 10mn.

- La suite de l'opération de nettoyage comprend un lavage par une solution de P3 - Ultrasil 25, puis un rinçage à l'eau, puis un lavage
- 10 par une solution d'acide nitrique, puis un rinçage à l'eau, ces quatre opérations étant réalisées avec les mêmes paramètres opératoires que dans l'exemple 1.

- L'opération de nettoyage de la membrane est maintenant terminée, et on mesure sa perméabilité à l'eau à 20°C. On trouve
- 15  $7450 \pm 100$  litres/h.  $m^2$ .bar, ce qui est équivalent à la perméabilité initiale.

- On réalise alors une deuxième opération de filtration avec les mêmes paramètres opératoires que dans l'exemple 1, et au cours de laquelle le débit de filtrat décroît de  $149 \pm 5$  litres/h.  $m^2$  à  $50 \pm 2$
- 20 litres/h.  $m^2$ .

Une deuxième opération de nettoyage identique à l'opération décrite ci-dessus dans l'exemple 2 est alors pratiquée, à l'issue de laquelle la perméabilité de la membrane à l'eau à 20°C est mesurée. On trouve  $7400 \pm 100$  litres/h.  $m^2$ .bar.

- 25 Un grand nombre de cycles successifs de filtration-nettoyage peut être effectué avec ce procédé de nettoyage, sans que la perméabilité à l'eau de la membrane, ni son débit de filtrat décroissent d'un cycle à l'autre. Ceci est dû à l'efficacité du procédé de nettoyage par un solvant qui permet de dissoudre des
- 30 dépôts qui auraient sinon coagulé de façon permanente et irréversible au contact avec les solutions de nettoyage basiques ou acides.

- Bien entendu l'invention n'est pas limitée au mode de réalisation qui vient d'être décrit, en particulier au niveau du choix du solvant, des conditions d'utilisation de ce solvant, et de
- 35 la nature de la membrane.

## REVENDECATIONS

- 1/ Procédé de nettoyage de membranes semi-perméables pour la filtration de liquides contenant en solution ou en suspension des matières organiques du type résine ou précurseur de résine telles que des polyphénols, de l'humulone, de la lupulone et leurs dérivés,
- 5 caractérisé par le fait qu'il comprend, avant toute étape de lavage par un liquide acide ou basique, une étape de lavage par un solvant dont la molécule contient au moins un atome de carbone, et n'ayant pas de caractère acide ou basique marqué, ce solvant étant capable de dissoudre lesdites résines ou précurseurs de résines.
- 10 2/ Procédé de nettoyage selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit solvant est en solution aqueuse avec une teneur massique supérieure ou égale à environ 10%.
- 3/ Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que ledit solvant est un solvant polaire.
- 15 4/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que ledit solvant est autorisé pour l'utilisation dans les industries agro-alimentaires.
- 5/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que ledit solvant a une solubilité dans l'eau à 0°C supérieure à environ 1% massique.
- 20 6/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que ledit solvant est un alcool ou un mélange d'alcools.
- 7/ Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que ledit alcool est choisi parmi l'éthanol, le propanol et leurs mélanges.
- 25 8/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que ladite étape de lavage par ledit solvant, ou par la solution aqueuse dudit solvant, est suivie par au moins une étape de lavage par une solution choisie parmi une solution acide, une solution alcaline, une solution alcaline contenant un composé capable de dégager du chlore, et une solution d'un nettoyant enzymatique.
- 30 9/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que ladite membrane est une membrane organique.
- 35 10/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le

fait que ladite membrane est une membrane minérale dont la couche filtrante est constituée d'un matériau choisi parmi les oxydes métalliques et leurs mélanges, le carbone, les carbures métalliques et les métaux.

- 5 11/ Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que ledit matériau est choisi parmi l'alumine, la zircone stabilisée ou non, l'oxyde de titane et leurs mélanges.
- 12/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que le diamètre moyen des pores du média filtrant est compris
- 10 entre environ 0,01 $\mu$ m et environ 5 $\mu$ m.
- 13/ Procédé selon la revendication 12, caractérisé par le fait que le diamètre moyen des pores du média filtrant est compris entre environ 0,5 $\mu$ m et environ 1,5 $\mu$ m.
- 14/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé par le
- 15 fait que ledit liquide contient en suspension des substances provenant du houblon.
- 15/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que ledit liquide est un jus de fermentation obtenu au cours de la fabrication de la bière.

20

25

30

35

REPUBLIQUE FRANÇAISE

2660211

N° d'enregistrement  
national

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FR 9003896  
FA 439821

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	PATENT ABSTRACT OF JAPAN vol. 7, no. 225 (C-189)(1370), 6 octobre 1983; & JP - A - 58119304 (TOKUYAMA SODA K.K.) 15.07.1983 * abrégé *	1-7
X	--- CHEMIE INGENIEUR TECHNIK vol. 58, no. 3, mars 1986, pages 244-245, Frankfurt, DE; J. NASSAUER et al.: "Reinigung von Membranen" * page 245, lignes 10-20 *	8-11
A	--- DESALINATION vol. 71, 1989, pages 325-335, Amsterdam, Pays Bas; G. TRÄGARD: "Membrane Cleaning" * document entier *	1-15
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. C15)
		B 01 D
Date d'achèvement de la recherche 18-12-1990		Examinateur CORDERO ALVAREZ M.
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

EPO FORM 1503 03.82 (P0412)